Aus dem Zahnärztlichen Universitäts-Institut zu Berlin
Abteilung: Werkstoffkunde
(Leiter: Professor Dr. Schoenbeck).

pH-Messungen an erhärteten Silikatzementen unter Berücksichtigung verschiedener Altersstufen.

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der zahnärztlichen Doktorwürde an der Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin

vorgelegt von

Heinz-Walter Schulz
aus Berlin.

Tag der Promotion: 22. Februar 1938

VERLAG RUDOLPH PFAU, BERLIN NW. 7, LUISENSTR. 21

M 496

Gedruckt mit Genehmigung
der
Medizinischen Fakultät der Universität Berlin

Dekan: Prof. Dr. Siebeck
Referent: Prof. Dr. Schoenbeck
Korreferent: Prof. Dr. Schröder

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meinen Eltern
gewidmet

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543925_0187

Die unter der Bezeichnung Zemente im Handel befindlichen Füllungsmaterialien teilt man bekanntlich zweckmäßig ein in

1. Silikatzemente,
2. Zinkoxyphosphatzemente,
3. provisorische Zemente,
4. Heilzemente.

Ein großes Anwendungsgebiet eröffnet sich den Silikatzementen infolge ihrer Transparenz und natürlichen Farbe, während den Phosphatzementen diese Vorteile fehlen. Eine Haftfähigkeit des abgebundenen Silikatzementes ist aber nicht vorhanden.

Das wichtigste Moment in der Zementfrage ist die Feststellung, daß wir kaum Pulpanekrosen unter Phosphatzementfüllungen haben, während wir sie häufig unter Silikatfüllungen antreffen. Die Pulpenschädigung wird durch zwei Hauptfaktoren bedingt sein. 1. Entweder sind schädliche Stoffe beigement; 2. oder die Komponente bzw. ihre Reaktionsprodukte sind schädlich. Zur Lösung des ganzen Fragenkomplexes soll nun diese Arbeit ihren Teil beitragen.

Zunächst fand man, daß Spuren von Arsen, Chlor, sowie Zinkchlorid die möglichen Ursachen der Schädlichkeit des Füllungsmaterials seien. Nach Entfernen jeglicher As-, Chlor- und anderer Reste traten wiederum Pulpaschädigungen auf.

Trotz der vielen Untersuchungen über Silikatzemente, die man bei der Durchsicht der Literatur vorfindet, sind in den letzten Jahren auf diesem Gebiet, abgesehen von geringen Verbesserungen, keine wesentlichen Fortschritte zu verzeichnen gewesen. Die Unzahl der auf dem Markt befindlichen Silikatzemente beweist, daß auch nicht annähernd eine ideale Vereinigung aller erwünschten Eigenschaften in irgendeinem Silikatzement gelungen ist. Der Versuch, durch Kombination mit Zinkzementen die auftretenden Mängel zu beseitigen, ist als eine durchaus praktische Folgerung anzusehen. Da aber bei derartigen Kombinationen die Transparenz

leidet, haben diese Art von Füllungsmaterialien nur beschränkte Anwendung.

Bevor ich zu meinen Untersuchungen übergehe, ist es notwendig die Frage nach der Zusammensetzung (Pulver + Flüssigkeit) anzuschneiden!

So wird angegeben, daß das Pulver aus Verbindungen des Calziums, Aluminiums, Berylliums mit Kieselsäure, auch aus Fluorverbindungen bestehe. In der Flüssigkeit habe man als Hauptbestandteil Phosphorsäure und als Zusatz sind Aluminiumhydroxyd und Zinkoxyd angegeben.

R a y (6) kommt in einer großangelegten Arbeit zu dem Schluß, daß darüber wenig berichtet werden kann, was ja auch durch die spärlichen Arbeiten auf diesem Gebiet bewiesen wird, da die Fabriken den größten Wert auf Geheimhaltung der Zusammensetzung legen. Im Rahmen dieser Arbeit weist er uns auf V o e l k e r hin, der Zusammensetzungen einiger älterer Silikatzemente gibt, während T o m p h i n s eine wahrscheinliche (!) Durchschnittszusammensetzung angibt:

	Harward	Bryllit	Synthetic	Durchschnitt. Zusammensetzung
Silic.	40,26	44	36,91	40,44
Al. oxyd	50,26	41	33,69	31,50
Ca. oxyd	5,00	2	7,26	6,12
Pottasche	1,00	13	15,88	1,12

dazu Wasser, Phosphat und Magnesium.

Zu bemerken ist noch, daß Beryllit statt Aluminiumoxyd Berylliumoxyd enthält. „Doch die Ueberlegenheit des Berylliumoxydes hat sich noch nicht bewiesen. Die modernen Produkte sind wahrscheinlich durch ein Zusammenschmelzen der Bestandteile im Glasfluß hergestellt, die später zu Pulver vermahlen werden.“ Weiterhin interessiert die Flüssigkeitszusammensetzung, die wahrscheinlich Orthophosphorsäure unter Hinzuziehung von gewissen Oxyden, besonders von Al und Zn darstellt.

E b e r l y (2) zitiert S u b w e l l, der festgestellt hat, daß die Flüssigkeit aus Phosphorsäure teils neutralisiert mit Zink und Aluminiumoxyd zusammengesetzt sei. Das Pulver sei eine komplexe säurelösliche glasartige Masse.

Ueber den Abbindungsvorgang wissen wir nur, daß zunächst bei der Abbindung ein kolloider Zustand, ein Gel von SiO_2, entsteht, das langsam in den kristallinischen Zustand übergeht. Wir unterscheiden 1. ein Stadium der Erstarrung, 2. der Versteinerung.

Es steht nun bei den Silikatzementen die Frage im Vordergrund: Ist der Säurerest das schädliche Moment, das evtl. durch Neutralisation ausgeschaltet werden müßte? Diese Annahme hat insofern viel für sich, als selbst bei sorgfältigster Ausführung der Füllung und richtiger Indikation Pulpentod eintritt.

Von den in der Literatur vorhandenen Arbeiten interessiert uns die Untersuchung von Rothen (7): „Etude sur la vitesse le neutralisation des ciments dentaires." Seine Untersuchung erstreckte sich über das Quantum der restierenden Säure in Silikatzementen in Beziehung zur Zeit. Er stellte fest, daß die freie Säure selbst im äußersten Fall, d. h. bei größter Kavität, nach 15 Minuten nach dem Anmischen nicht 1 mg überschreitet. Da aber die Diffusion nach allen Richtungen erfolgt, dürfte die vorhandene freie Säure, die nur gering ist, den Pulpentod nicht verursachen.

Weiterhin ist noch folgendes zu bedenken: Die Säure wird längs der Dentinkanälchenbahnen vordringen und z. T. in diesen neutralisiert werden. Je größer der Abstand der Pulpa von der Füllung ist, desto weitgehender wird die Neutralisation erfolgen, d. h. der Abstand Pulpa—Füllung ist mit ausschlaggebend, Dieses beweisen die Pulpanekrosen unter Silikatzementfüllungen an den oberen seitlichen Schneidezähnen, die nur im Verhältnis zur Größe der Pulpa dünnen Dentinmantel aufweisen.

Phosphorsäure als Devitalisationsmittel würde, wie Börsner (1) behauptet, den Beweis ihrer Schädlichkeit liefern. Das Resultat seiner Arbeit ergibt nichts Positives.

Linka (4) ist der Ansicht, daß die einwertige Metaphosphorsäure infolge ihrer eiweißfällenden Wirkung das schädigende Moment ist. Seine Untersuchungen zeigen, daß die Säure Dentin entkalkt; inwieweit sich dies nun auf die Pulpa auswirkt, ist fraglich. — Die meisten Silikatzemente enthalten aber Orthophosphorsäure.

Die Untersuchungen J. A. Eberlys (3) ergeben zwar keinen Beweis, daß die freie Säure die Pulpaschädigung hervorruft, aber die Möglichkeit einer Schädigung sieht er in dem pH-Unterschied

Pulpa (7,3) — Füllung — Speichel (6,5). Folglich fügte er dem Silikatzement 5% Petroleumgallert, dann 3% Seife zu. Die Anmischzeit wurde auf 30 Sek. verkürzt, wodurch wesentliche Veränderungen der pH-Konzentrationen erreicht wurden.

	Silikatzement	Zusatz von 5% Petroleumgallert	Zusatz von 3% Seife
	pH	pH	pH
20 Min.	8,2	5,1	6,0
1 Tag	5,5	6,2	6,9
30 Tage	5,5	6,2	6,9

Die Ergebnisse der einzelnen Untersuchungen überblickend, stellt man fest, daß man der Klärung der aufgeworfenen Fragen nicht näher gekommen ist.

Die nun folgenden Untersuchungen über den Grad der restierenden Säure zeigen uns auch die Schwierigkeiten auf diesem Gebiet, mit denen wir bei den Untersuchungen wie bei der Uebertragung in vitro — in vivo zu rechnen haben.

In einer weiteren Untersuchung von Rothen (7) zeichnet er die pH-Werte von in Wasser aufbewahrten Probekörpern auf. 15 Minuten nach beendeter Mischung war der pH 4,5—5,5, nach 12 Std. 6,0—6,5, nach 1 Monat 6,0—6,8. Die von ihm gefundenen Werte liegen höher als die von Eberly festgestellten. Dies erklärt sich dadurch, daß Eberly mit nicht zerriebenen Probekörpern arbeitete und das CO_2 im Aqua dest. zu wenig beachtete.

Wenn ich nun zu meinen Untersuchungen komme, sei bemerkt, daß es meine Aufgabe war, die pH-Werte zweier Silikatzemente in bestimmten Zeiträumen zu messen.

Die bei der Arbeit verwandten Untersuchungsmaterialien stellen die z. Zt. am häufigsten benutzten Zemente dar: Degussa Transparent Silikatzement und Diasilic. Der verwandte Lack war einer der in der Praxis gebräuchlichen.

Zu bemerken sei noch, daß aus diesen Versuchen keine wertmäßige Beurteilung obiger Zemente für ihre Verwendung in der Praxis abzuleiten ist, da es sich um Feststellungen genereller Eigenschaften, die also für alle Silikat-Zemente Geltung haben, handelt.

Eine abgewogene Menge des zu untersuchenden Pulvers wurde mit einer bestimmten Menge der beigegebenen Säure vermischt. Das Anrühren wurde in der Praxis üblichen Form vorgenommen. Hierin liegt schon von vornherein eine Schwierigkeit, da die Füllungen verschieden ausfallen und daher schwer reproduzierbare Werte liefern. So lassen sich oft die Differenzen in den Ergebnissen der Untersucher erklären. Hinzu kommt, daß jeder nach eigener Methode arbeitet. Denn der Einfluß der Mischung, der Anrührzeit und -weise ist für die Untersuchungen von einschneidender Bedeutung!

Die aufschlußreiche Arbeit von Eberly jr. „Influence of the Time Consumed in, and of manner of, Making the Mix upon the pH of Silicate Cements" läßt uns erkennen, daß eine rasche Beimengung des Gesamtpulvers von vornherein geringere Säurewerte aufkommen läßt:

	min.	1	30	60
		pH		
Anrührzeit				
	60 sec.	4,2	5,4	5,5
	30 sec.	6,3	6,4	6,4

U. a. zeigt Rothen in seinen Untersuchungen den Einfluß der Zusammensetzung. Die Wasserstoffionenkonzentration ist bei größerer Säurebeimengung höher, als bei geringerer Säurebeimengung, selbst noch nach 2 Stunden. Diese Feststellung war zu erwarten und wurde in dieser Arbeit bei dem Mischungsverhältnis berücksichtigt.

Die von mir vorgenommenen Versuche wurden folgendermaßen durchgeführt:

Die in einer Metallkastenform gepreßten Probekörper wurden nach dem Erhärten, d. h. nach dem Fehlen jeglicher Eindrückbarkeit, herausgenommen und den entsprechenden Versuchsreihen zugeteilt, die sich in 3 Gruppen einteilen lassen:

1. Probekörper, an der Luft aufbewahrt,
2. Probekörper, im Hygrophor aufbewahrt,
3 Probekörper, mit Lack bestrichen.

Die Art der Untersuchung ausführlich zu beschreiben, könnte unnötig erscheinen, doch gerade ist es wichtig darauf hinzuweisen, wie dies auch Rothen in seiner Arbeit besonders unterstreicht, um manchen Fehler, der einer Geringfügigkeit entspringen mag und niemals als konstanter Fehler gebucht werden darf, auszuschalten.

So wurde jeder Probekörper nach in der Tabelle ersichtlichen Zeit pulverisiert, um durch die auftretende Oberflächenvergrößerung die freie Säure besser herauslösen zu können. Nach Zusatz von 50 ccm Aqua dest., dessen pH-Konzentration stets vorher kontrolliert wurde und zwischen 6,3—6,4 lag, wurde das Gemisch in ein Kugelgefäß mit Bunsenschen Ventil gebracht. — Da die Untersuchungen ergeben haben, daß der Zusatz von Aqua dest. nicht gleichgültig ist, so müßte hier die Untersuchung von Rothen von Interesse sein:

	0,1 gr in 50 ccm	0,5 gr in 10 ccm	$H_2O + CO_2$
	pH		
Poudre de Ciment A	6,6	7,0	5,5
Poudre de Ciment B	5,7	7,0	5,5

Aus der Tabelle ist ersichtlich, daß bei genügendem Pulverzusatz ein pH-Wert erreicht wird, der dem Neutralpunkt entspricht. Der zweite Versuch bestätigt das obige.

Es wurde nun das Gemisch in dem Kolben zum Kochen gebracht. Das abgekühlt klare Filtrat wurde auf seine pH-Konzentration nach der Tüpfelmethode von Dr. Tödt geprüft (zahlreiche organische Farbstoffe zeigen je nach Wasserstoffionengehalt der Lösung eine verschiedene Färbung). Eine Kontrolluntersuchung der im Hygrophor befindlichen Probekörper wurde mit dem Pehavi durchgeführt.

Um eine bessere Uebersicht über die gefundenen Resultate zu ermöglichen, wurde die graphische Darstellung bevorzugt. In Tabelle I findet man die Untersuchungsergebnisse des Degussa Silikatzementes, während Tabelle II die Ergebnisse des Diasilic aufzeigt.

In Tabelle I zeigen die Kurven der an der Luft und im Hygrophor befindlichen Probekörper einen fallenden pH-Wert bis 48 Stunden an, um dann langsam in den nächsten Tagen zu steigen, d. h. der Säurewert nahm bis 48 Stunden zu, um dann wieder zu

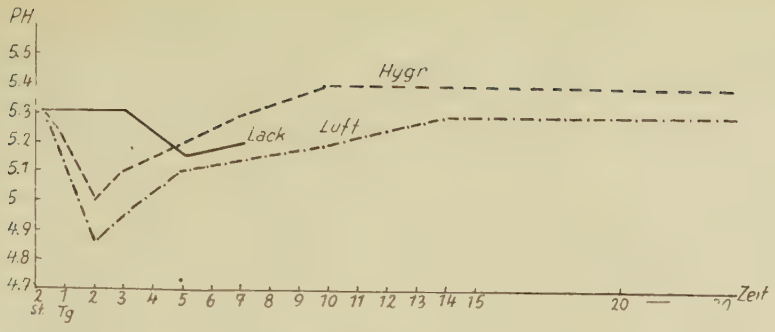

Abb. 1.

sinken. Die an der Luft befindlichen Probekörper blieben vom 15. Tage an bei einer pH-Konzentration von 5,3 stehen, was einem primären Phosphat (R o t h e n) entspräche. Die im Hygrophor befindlichen Probekörper weisen dagegen einen weniger fallenden pH-Wert auf und einen stärkeren Anstieg der Kurve. Sie zeigt vom 10. Tag an einen konstanten pH-Wert von 5,4 an. Die Kontrolluntersuchung der im Hygrophor befindlichen Probekörper ergab eine geringe Differenz am 3. Tag.

Die mit Lack versehenen Probekörper weisen eine horizontal verlaufende Kurve bis zum 3. Tag auf, die darauf plötzlich abfällt, um nach Verlauf von 5 Tagen wieder zu steigen.

Tabelle II zeigt bis 24 Sutnden bei den im Hygrophor befindlichen Probekörpern einen Anstieg des Säurewertes, der nach 3 Tagen allmählich absinkt, um schließlich nach Verlauf von 30 Tagen den pH-Wert von 5,3 zu erreichen. Anders verhält sich der Mittelwert der Probekörper, die an der Luft belassen wurden. Auch

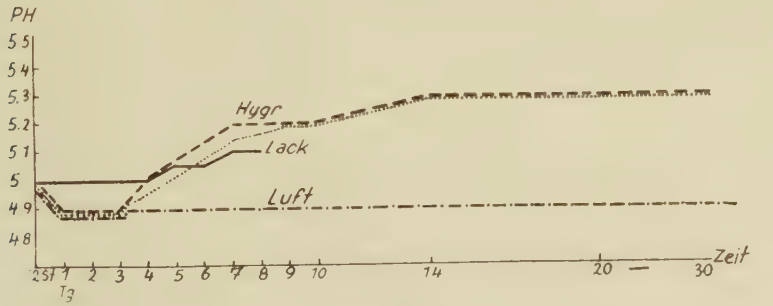

Abb. 2.

hier erkennen wir zunächst ein Zunehmen des Säurewertes bis zum 3. Tag, der sich aber bis zum 30. Tag nicht mehr ändert. Kontrollversuche mit dem Pehavi ergaben keine wesentlichen Differenzen.

Bei den mit Lack versehenen Probekörpern sehen wir eine gleichbleibende Kurve bis zum 4. Tag, die dann langsam steigt. Um festzustellen, ob beim Nichtaufkochen des Zementpulvers Differenzen in dem pH-Wert entstehen, wurden entsprechende Messungen unter diesen Bedingungen ausgeführt. Die in Tabelle II skizzierte gestrichelte Kurve läßt erkennen, daß nur geringe Abweichungen vorhanden sind, die praktisch ohne Bedeutung sind.

Es sollte nun versucht werden, den Verlauf der pH-Kurve bei Zementen verschiedenen Alters, mit Aqua dest. versetzt, festzulegen. Zu diesem Zwecke wurden an den in der Tabelle ersichtlichen Tagen im Hygrophor aufbewahrte Probekörper pulverisiert und mit 50 ccm Aqua dest. (pH = 6,4) versetzt. Es wurde täglich eine Probe der Flüssigkeit entnommen und mit dem Pehavi gemessen.

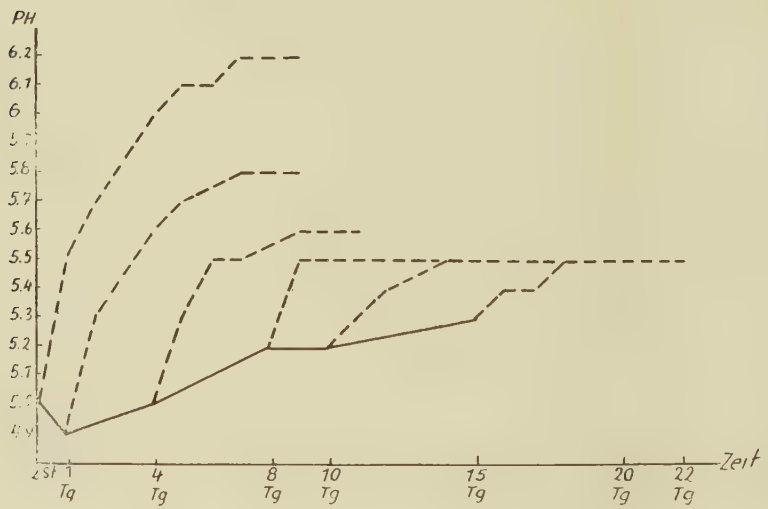

Abb. 3.

Die 1. Kurve in Tabelle III (Diasilic) gibt die Resultate wieder, die sich auf 2 Stunden alte Probekörper beziehen. Der pH-Wert steigt bis 7 Tagen und erreicht den Wert von 6,2. Dieser pH-Wert soll

ungefähr einem Gemisch von primärem und sekundärem Phosphat (R o t h e n) entsprechen.

Diese Kurve entspricht der von K ö n i g (5) aufgenommenen, der bei seinen Versuchen, die toxische Wirkung der wäßrigen Zementextrakte auf einzellige Organismen zu prüfen, feststellte, daß noch bis 8 Tage toxische Wirkung vorhanden war. Wurde das Zementwasser über diese Zeit hinaus geprüft, so konnte eine verringerte toxische Wirkung von K ö n i g (5) ermittelt werden.

Verbindet man in Tabelle III die Anfangswerte miteinander, so gleicht diese Kurve der „Hygrophor"-Kurve in Tabelle II. Bei allen Kurven ist ein Absinken des Säurewertes festzustellen. Auffallend ist, daß Zemente, die 8, 10, 15 Tage alt waren, bei der pH-Messung einen konstanten pH-Wert von 5,5 ergaben, während Zemente, die bis 4 Tage alt waren, ein stärkeres Absinken des Säurewertes erkennen lassen . Diese Erscheinungen der Zemente dürften auf sekundäre Reaktion zurückzuführen sein, die bis zu diesem Zeitpunkt unter Einfluß des Wassers in dem Zement zustande kommen.

Zusammenfassend wäre zu sagen, daß bei den Zementen Diasilic und Degussa Silikatzement die pH-Werte der luftgetrockneten Probekörper sich in höherem Maß in der sauren Zone befinden, als die Hygrophorwerte. Beim Erhärten an der Luft haben wir keine physiologischen Bedingungen. Wie aus den Kurven ersichtlich ist, verhalten sich die an der Luft getrockneten Zementkörper hinsichtlich ihrer Säureabgabe ähnlich denen im Hygrophor auf bewahrten. Nach etwa 3 Tagen treten dagegen stärkere Unterschiede bei den luftgetrockneten Probekörpern bezüglich der Säureabspaltung auf. So weit Diasilic im Hygrophor nach 30 Tagen einen pH-Wert von 5,3 auf. Degussa unter den gleichen Bedingungen einen pH-Wert von 5,4. Beide befinden sich noch im sauren Gebiet und damit ist noch Aetzwirkung gegeben (s. Versuch von K ö n i g). Wen auch Füllungen bei Säureabgabe zunächst Neutralisation in den Dentinkanälchen erfahren können, so kommt es, wie schon gesagt, auf die Länge des Weges an, ob die Dentinschicht dick oder dünn ist und weiterhin auf die von der Füllung abgespaltene Säuremenge. Aus den Versuchen geht hervor, daß nach 30 Tagen immer noch Abspaltung stattfindet, so daß es erklärlich ist, daß schließlich, selbst wenn ein Teil neutralisiert würde, noch eine Aetzung hervorgerufen werden kann; weiterhin muß man die auf-

tretende Kontraktion berücksichtigen. Es saugt sich Speichel in die Kapillaren, die Füllung wird ausgelaugt und Depots für den Säurenachschub entstehen.

Beide Zemente, Diasilic und Degussa, verhalten sich hinsichtlich der Säureabspaltung sehr ähnlich. Wenn auch die Anfangswerte der Lackkurven auseinanderliegen, so nähern sie sich doch stark nach Verlauf von 5—7 Tagen; so erreicht z. B. Degussa einen pH-Wert von 5,2, Diasilic einen ph-Wert von 5,1 am 7. Tag.

Selbstverständlich werden zwischen den einzelnen im Handel befindlichen Zementen die Säurekurven verschieden sein, je nachdem, ob das Zementpulver stärker basisch eingestellt ist; immerhin kann man soviel sagen, daß bei Silikatzementen der Neutralisationspunkt von pH = 7 nicht erreicht werden wird, weil die Herstellung der Füllungen im Gegensatz zu den Zinkphosphatzementen, bei denen der basische Teil überwiegt, einen Ueberschuß von Säure erfordert.

An dieser Stelle sei es mir gestattet, Herrn Professor Dr. Schoenbeck für die Ueberlassung des Themas sowie für seine gütige Unterstützung zu danken.

Schrifttum.

1. *Börsner:* Die Phosphorsäure bei Pulpenschäden unter Silikatfüllung. Ztschr. v. Stomat. 1935 H. 21.
2. *Eberly jr.:* Infl. of the Time Consumed in, and of Manner of, Making The Mix upon The pH of Silicate Cements. Journ. of Dental Research. 1934 H. 3.
3. — Developement of a Silicat Cement Tending to Eliminate Pulp Irritation. Dental Cosmos. 76 Jg. H. 4.
4. *Linka:* Die Lösung des Problems der Silikatfüllungen. D. Z. W. 1936 Nr. 2.
5. *König:* Zur Frage der Pulpenschädigung unter Silikatzementfüllungen. D. Z. W. 1937 Nr. 48.
6. *Ray:* The behavior of the silicious cements. Jour. of the Am. Dent. Ass. 21. Jg. 1934 H. 2.
7. *Rothen:* Etude sur la Vitesse de neutralisation des ciments dentaires. Schweiz. Mtschr. f. Zahnheilk. 1937 Nr. 1.

Lebenslauf.

Ich, Heinz-Walter Schulz, wurde am 2. August 1913 in Berlin geboren. 1933 bestand ich das Abitur am Luisenrealgymnasium zu Berlin. Anschließend studierte ich als Werkstudent in Berlin Zahnheilkunde und legte hier im Juni 1937 das Staatsexamen ab. Zur Zeit bin ich Volontär-Assistent an der Chirurg. Abtlg. des zahnärztlichen Universitätsinstituts zu Berlin.